BEITRÄGE ZUR REAKTION

ZWISCHEN

AMMONIAK UND SULFURYLCHLORID.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KÖNIGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT AM 28. OKTOBER 1903

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

VON

BERNHARD C. STUER

AUS AMSTERDAM.

WÜRZBURG.

DRUCK DER KGL. UNIVERSITÄTSDRUCKEREI VON H. STÜRTZ.

1904.

MEINEN LIEBEN ELTERN

GEWIDMET.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Hantzsch im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer spreche ich auch an dieser Stelle für die mir bei Ausführung vorliegender Arbeit gewährte Unterstützung, sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank aus.

Allgemeiner Teil.

Die Reaktion zwischen Sulfurylchlorid und Ammoniak ist bekanntlich zuerst von Traube[1]) eingehend untersucht worden, und hat ihn zur Entdeckung des Sulfamids und des sogenannten Sulfimids geführt. Hantzsch und Holl[2]) haben sodann das Sulfamid in reinem Zustande isoliert und das sogenannte Sulfimid durch Untersuchung seiner Salze und Ester als trimolekular erkannt. Wie also das Sulfamid dem Carbamid analog ist, so entspricht das Trisulfimid dem Tricarbimid d. i. der Cyanursäure; auch darin, dass sein Trimethyläther gleich dem beständigen Cyanursäureäther $(CO)_3\ (NCH_3)_3$ ein Stickstoffäther ist, gemäss der Formel $(SO_2)_3\ (NCH_3)_3$.

Die Arbeit von Hantzsch und Holl war jedoch in verschiedener Hinsicht noch unvollständig: das „freie Sulfimid" war zwar angeblich isoliert worden, aber in so minimaler Menge, dass nur zwei, mit der verlangten Formel nicht einmal übereinstimmenden Schwefelbestimmungen ausgeführt werden konnten, die zur Annahme der Hydratformel $(SO_2NH)_3 + H_2O$ führten. Somit war eine Kontrolle und Weiterführung der Versuche über das freie Sulfimid dringend erforderlich. Aber auch verschiedene Nebenprodukte waren noch zu erforschen: namentlich eine bei dieser Reaktion stets auftretende, in keinem Lösungsmittel unzersetzt lösliche Gallerte u. a. m.

---

1) Berl. Berichte 25. S. 2472 (1892) und 26. S. 610 (1893).

2) Hantzsch und Holl B. 34. S. 3430.

Es hat sich nun durch die vorliegenden Versuche folgendes erwiesen:

Das „Trisulfimid" ist in fester Form nicht bekannt. Es lässt sich zwar auch in wasserfreien Lösungsmitteln (Essigester), also in undissoziiertem Zustande wenigstens vorübergehend nachweisen; jedoch ist das von Hantzsch und Holl für festes Trisulfimid angesprochene Produkt, dessen sehr mühsame Darstellungsmethode verbessert werden konnte, nicht wasserhaltiges Trisulfimid, sondern vielmehr Imidosulfamid $H_2N . SO_2 . NH . SO_2 . NH_2$, also das Biuret der Schwefelreihe[1]). Letzteres entsteht aus dem freien Trisulfimid durch die spaltende Wirkung des trotz allen Bemühens nicht völlig auszuschliessenden Wassers unter Abspaltung von Schwefelsäure:

$$HN\Big<\begin{array}{l} SO_2-NH \\ SO_2-NH \end{array}\Big>SO_2 + \begin{array}{l} H.OH \\ H.OH \end{array} = HN\Big<\begin{array}{l} SO_2.NH_2 \\ SO_2.NH_2 \end{array} + \begin{array}{l} HO \\ HO \end{array}\Big>SO_2.$$

wobei zufolge gewisser Beobachtungen vielleicht sogar primär durch einfache Aufspaltung des Trisulfimidrings Imidosulfamid-sulfonsäure $HN\Big<\begin{array}{l} SO.NH_2 \\ SO_2.NH.SO_2OH \end{array}$ entsteht.

Auch Imidosulfamid ist gegen Wasser so unbeständig, dass es in wässeriger Lösung schon bei 0^0 sofort in Amidosulfonsäure und Sulfamid gespalten wird:

$$HN\Big<\begin{array}{l} SO_2.NH_2 \\ SO_2.NH_2 \end{array} + HOH = \begin{array}{l} H_2N.SO_2.NH_2 \\ HO.SO_2.NH_2. \end{array}$$

Durch Säuren erfolgt primär dieselbe Spaltung, sekundär wird aber, durch weitere Hydrolyse dieser Produkte, schliesslich Ammonsulfat gebildet. Ziemlich beständig ist Imidosulfamid aber gegen Alkalien. Zunächst bildet es, als einbasische Säure fungierend, Salze von der Formel $S_2O_4N_3H_4Me$; von denselben ist ein Ammonsalz und ein Silbersalz isoliert worden. Letzteres spaltet, ebenso wie die Silbersalze des Biurets[2]) und Guani-

[1]) Nachdem dieses Resultat bereits festgestellt worden war, wurden in einer Privatmitteilung von O. Ruff auf Grund einer Analyse ebenfalls Zweifel an der Existenz des freien Trisulfimids ausgesprochen. Nach Kenntnisnahme unserer Ergebnisse hat Herr Ruff auf Fortsetzung seiner Versuche freundlichst verzichtet.

[2]) Bonné und Goldenberg B. VII S. 287.

dins[1]) sowie (zufolge eigener Versuche) das Silbersalz des Sulfamids, mit Natron kein Silberoxyd ab, im Gegensatz zum Trisulfimidsilber. Während dieses also ein normales Silber-Sauerstoffsalz ist, muss das Imidosulfamidsilber ein Silber-Stickstoffsalz sein und besitzt danach wohl die Formel $H_2N . SO_2 . NAg . SO_2NH_2 (+ 1^1/_2 H_2O)$. Durch Alkalien werden ebenfalls zuerst die relativ stabilen Alkalisalze gebildet: beim Kochen werden sie langsam gespalten, wobei schliesslich ein Drittel des Gesamtstickstoffs als Ammoniak entweicht und amidosulfonsaures Salz zurückbleibt:

$$HN\left\langle\begin{matrix}SO_2 . NH_2\\ SO_2 . NH_2\end{matrix}\right. + 2\,KOH \longrightarrow NH_3 + \begin{matrix}KO . SO_2 . NH_2\\ KO . SO_2 . NH_2\end{matrix}$$

Ein „Imidosulfamid“ von ziemlich abweichenden Eigenschaften ist vor geraumer Zeit von Mente[2]) als Reaktionsprodukt von Ammoniak auf Pyrosulfurylchlorid beschrieben worden. Nach den Angaben dieses Autors unterscheidet es sich von dem obigen, unzweifelhaften Imidosulfamid dadurch, dass es in kalter, schwach ammoniakalischer Lösung beständig und beim Erwärmen mit Wasser, nicht in Sulfamid und Amidosulfonsäure gespalten, sondern in imidosulfonsaures Ammon übergeführt werden soll:

$$HN\left\langle\begin{matrix}SO_2 . NH_2\\ SO_2 . NH_2\end{matrix}\right. + 2\,H_2O = HN\left\langle\begin{matrix}SO_2ONH_4\\ SO_2ONH_4\end{matrix}\right.$$

und deshalb auch durch Kalilauge unter Abspaltung nicht von einem Drittel, sondern von zwei Dritteln seines Gesamtstickstoffes als Ammoniak in imidosulfonsaures Salz übergehen soll.

Ob das Mentesche Produkt wirklich Imidosulfamid ist, bedürfte wohl einer erneuten Untersuchung, zumal bei seiner Bildung aus Pyrosulfurylchlorid durch Ammoniak:

$$\begin{matrix}SO_2\langle^{Cl}\\ SO_2\langle_{Cl}\end{matrix}\rangle O + 5\,NH_3 = \begin{matrix}SO_2\langle^{NH_2}\\ SO_2\langle_{NH_2}\end{matrix}\rangle NH + 2\,NH_4Cl + H_2O$$

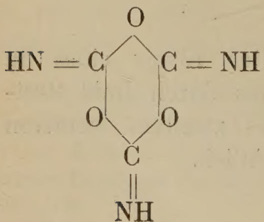
ein bisher wohl kaum beobachteter, direkter Ersatz eines an Schwefel gebundenen Brücken-Sauerstoffatoms durch Imid stattfinden müsste. Auch ist die Existenz eines zweiten, isomeren Imidosulfamids mindestens recht unwahrscheinlich.

1) Thiele Ann. Chem. 302 S. 334.

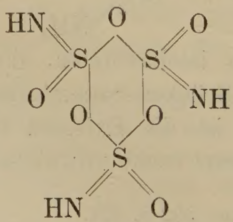
2) Ann. Chem. 248 S. 266.

Das von allen früheren Bearbeitern bei der Darstellung des Trisulfimidsilbers in grosser Menge beobachtete, sirupöse und deshalb nicht analysierbare Silbersalz konnte wenigstens in nahe Beziehung zum Trisulfimid und zum Imidosulfamid gebracht werden; denn durch anhaltendes Erwärmen mit Wasser wird es zum Teil in Trisulfimidsilber, zum Teil (freilich nur in sehr geringer Menge) auch in das oben kurz charakterisierte Imidosulfamidsilber verwandelt.

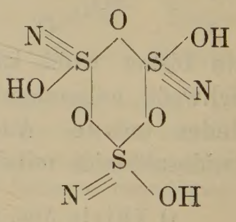
Die Natur der Gelatine, die aus Sulfurylchlorid und Ammoniak neben Sulfamid, Trisulfimid und Imidosulfamid stets als Nebenprodukt auftritt, hat trotz allen Bemühens nicht exakt ermittelt werden können, da diese Gallerte nicht in reinem Zustande zu erhalten ist, sondern hartnäckig Salze, namentlich Chloride mechanisch oder chemisch zurückhält und zufolge der zu ihrer Reinigung unternommenen zahlreichen Dialysierversuche in dem Grade, als diese Verunreinigungen entfernt werden, ebenfalls in Lösung geht. Aus dieser frisch bereiteten Lösung wird sie zwar durch Zusatz von Neutralsalzen wieder gelatinös gefällt, ist aber auch so nicht rein, bezw. nicht frei von den Fällungsmitteln zu erhalten. Höchst wahrscheinlich leitet sich diese Gallerte ebenfalls von einem polymerisierten Sulfimid ab und zwar von dem Cyamelid der Schwefelreihe; denn auch äusserlich ist sie, namentlich in physikalischer Hinsicht, dem Cyamelid ähnlich. Dieses Produkt werde deshalb „Sulfomelid“ genannt. Allerdings zeigt die Gelatine — im Unterschiede zum Cyamelid — die Eigenschaften eines Ammonsalzes; auch lassen sich aus ihr entsprechende Silber- und Baryumsalze (freilich bisher stets nur in unreinem Zustande) herstellen. Diese Salzbildung ist aber mit ihrer Auffassung als Cyamelid der Schwefelreihe durchaus vereinbar. Betrachtet man nämlich, was nach Hantzsch wahrscheinlich ist, das Cyamelid gleich der Cyanursäure als trimolekular, aber als ein Structurisomeres derselben im Sinne der Formel (I):



I



IIa



IIb

so wird das „Sulfomelid“ die analoge, ebenfalls trimolekulare Formel (IIa) erhalten. Diese Sulfomelid-Formel gestattet aber im Gegensatz zur Cyamelid-Formel eine tautomere Umlagerung in die Hydroxylformel (IIb) und vermag so zu erklären, dass diese cyamelidartige Gelatine als „Sulfomelid“ wie eine Säure Salze bilden kann.

Übrigens depolymerisiert sich das Sulfomelid viel leichter als das Cyamelid, was aber auch nur eine Folge davon ist, dass polymere Sulfurylverbindungen überhaupt leichter aufgespalten werden als polymere Carbonylverbindungen. So wird Trisulfimid sehr leicht, Tricarbimid schwer zersetzt; daher wird das Sulfomelid viel empfindlicher sein als das Cyamelid. Letzteres wird, nach noch nicht publizierten Versuchen von Hantzsch, erst durch anhaltendes Kochen mit Wasser sehr langsam verändert, und hierbei zum Teil in Cyanursäure verwandelt, zum Teil vollständig in Kohlensäure und Ammoniak übergeführt, woraus hervorgeht, dass nicht, wie bisher angenommen wurde, das Cyamelid, sondern die Cyanursäure die stabilere Verbindung ist. Das Sulfomelid resp. dessen Ammonsalz erleidet die analoge Spaltung langsam bereits bei gewöhnlicher Temperatur; hierbei treten Schwefelsäure und Ammoniak als Produkte der völligen Zersetzung, Amidosulfonsäure und Sulfamid als Spaltungsstücke des analog der Cyanursäure primär entstehenden Trisulfimids auf. Ein ganz klares Bild über die Natur und Zersetzung der Gelatine konnte freilich deshalb nicht gewonnen werden, weil sie, wie schon erwähnt, nicht rein zu gewinnen war und bei den Reinigungsversuchen langsam zersetzt wird.

Eine weitere Stütze für die Auffassung der Gelatine als Sulfomelid wurde durch einen Parallelversuch der Einwirkung von Ammoniak auf Carbonylchlorid erbracht. Diese von Bouchardat[1]) unter anderen Bedingungen bereits untersuchte Reaktion, die der Einwirkung von Ammoniak auf Sulfurylchlorid schon äusserlich ganz analog verläuft, ergab auch bei Anwendung von Ligroin als Lösungsmittel, neben Harnstoff und Cyanursäure als gelatinöses Nebenprodukt Cyamelid; somit wird auch die Gallerte, welche bei der analogen Reaktion mit Sulfurylchlorid entsteht, als das Cyamelid der Schwefelreihe aufzufassen sein.

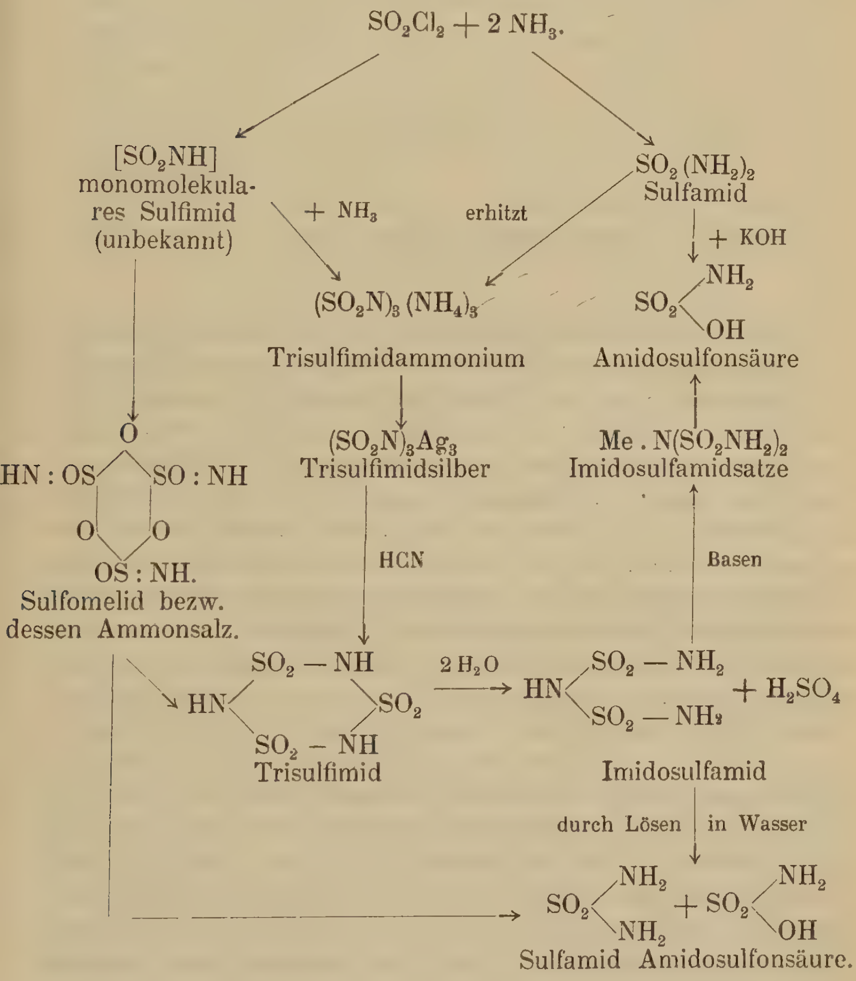
---

1) Ann. d. Chem. 154 S. 354.

Das bemerkenswerteste Ergebnis dieser Arbeit ist wohl, abgesehen von dem Nachweis, dass das sogenannte freie Sulfimid tatsächlich Imidosulfamid ist, der weitgehende Parallelismus zwischen Carbonyl- und Sulfurylverbindungen gerade auch in Form ihrer stickstoffhaltigen Derivate hinsichtlich ihrer Eigenschaften und Entstehung.

So ist, wie schon bekannt, das Sulfamid $SO_2(NH_2)_2$ das vollständige Analogon des Harnstoffs und das Trisulfimid $(SO_2NH)_3$ das Analogon des Tricarbimids (der Cyanursäure oder ψ-Cyanursäure); aber es existiert zufolge der vorliegenden Versuche auch das Imidosulfamid, also das Biuret der Schwefelreihe und höchst wahrscheinlich auch das Sulfomelid, das Cyamelid der Schwefelreihe. Alle diese Körper sind also direkt oder indirekt gebildete Produkte der Reaktion zwischen Sulfurylchlorid und Ammoniak. Nur sind diese Sulfurylverbindungen, allerdings mit Ausnahme der sehr beständigen Amidosulfonsäure, viel leichter veränderlich und auch viel leichter löslich als die entsprechenden Carbonylverbindungen. Es kann deshalb nicht Wunder nehmen, dass das einfache Sulfimid SO_2NH, das Analogon der so äusserst veränderlichen Cyansäure $CONH$, bisher nicht aufgefunden werden konnte; wahrscheinlich wird es als Reaktionsprodukt zwischen Sulfurylchlorid und Ammoniak zwar neben dem Sulfamid auch zuerst entstehen, aber (ähnlich der Cyansäure) sich teils zu Trisulfimid, teils zu dem cyamelidähnlichen Sulfomelid polymerisieren.

Übersicht über die Produkte der Reaktion zwischen Sulfurylchlorid und Ammoniak und ihre genetischen Beziehungen.



Experimenteller Teil.

Die Reaktion von Ammoniak und Sulfurylchlorid, sowie die weitere Verarbeitung der gebildeten Produkte, insbesondere auch die Darstellung des Trisulfimidsilbers geschah genau nach den Vorschriften von Hantzsch und Holl. Hierbei liessen sich aus dem neben Trisulfimidsilber gebildeten sirupösen Silbersalz noch erhebliche Mengen Trisulfimidsilber gewinnen. Dieses Silbersalz tritt bekanntlich im Filtrat von dem zuerst ausgeschiedenen Trisulfimidsilber nach Zusatz von viel überschüssigem Silbernitrat als eine voluminöse Fällung auf, die sich bei gewöhnlicher Temperatur zu einer harzähnlichen Masse zusammenballt. Erwärmt man nun diese aus der Mutterlauge herausgezogene Masse längere Zeit mit viel Wasser und giesst alsdann das Wasser ab, so kristallisiert unreines Trisulfimidsilber aus. Dieses Verfahren wird öfters wiederholt, bis der stark chlorsilberhaltige Rückstand an Wasser fast nichts mehr abgibt. Aus diesen wasserlöslichen Anteilen wird durch wiederholtes Umkristallisieren noch so viel reines Trisulfimidsilber gewonnen, dass die Ausbeute, die nach Hantzsch und Holl reichlich 1 % vom Gewicht des Sulfurylchlorids betrug, bisweilen bis auf 2 % stieg, wobei noch zu berücksichtigen ist, dass nicht unerhebliche Mengen von Trisulfimidsilber durch das zur Herstellung des reinen Salzes unvermeidliche häufige Umkristallisieren infolge von Zersetzung verloren gingen. Völlig reines Trisulfimidsilber, das zur weiteren Verarbeitung namentlich auf Imidosulfamid unbedingt erforderlich ist, erkennt man daran, dass es sich in warmem Wasser ohne den geringsten Rückstand

löst, und daraus in langen, glänzenden Nadeln kristallisiert, die sich am Licht nicht verfärben.

Freies Trisulfimid ist, wie schon bekannt war, in sehr verdünnter wässeriger Lösung, also in dissociirtem Zustand, ziemlich beständig. Es wird als starke Säure wahrscheinlich nicht als echtes Trisulfimid $(SO_2)_3$ $(NH)_3$ dissoziieren, sondern in der Hydroxylform des „Aci-Trisulfimids“ $(HNSO)_3$ $(OH)_3$ — analog wie das freie Tricarbimid die ψ-Cyanursäure $(CO)_3$ $(NH)_3$ ist, aber Salze und Ionen bildet, die sich von der Hydroxylform der echten Cyanursäure $(CN)_3$ $(OH)_3$ ableiten. Freies undissoziiertes Trisulfimid ist aber sehr unbeständig und lässt sich nur vorübergehend nachweisen. Wenn man unter den später anzugebenden Bedingungen reines Trisulfimidsilber fein pulverisiert, in absolutem Essigester suspendiert und absolute Blausäure einleitet, so wird aus der frisch filtrierten Essigesterlösung durch sofortiges Einleiten von trockenem Ammoniak ein Salz gefällt, das in wässeriger Lösung durch Silbernitrat wieder Trisulfimidsilber liefert, das nach dem Abfiltrieren vom Cyansilber in den charakteristischen langen, dünnen Nadeln auskristallisierte. Hiermit ist also die Existenz des freien Trisulfimids in indifferenter Lösung sicher nachgewiesen. Dass auch in dem nach der folgenden Vorschrift primär entstehenden Rückstand (aus Silbersalz und Blausäure) Trisulfimid enthalten ist, geht daraus hervor, dass trockenes Ammoniak, in den Essigesterauszug eingeleitet, ein Ammonsalz ergab, aus dem durch Umsetzung mit Silbernitrat ebenfalls die charakteristischen Nadeln des Trisulfimidsilbers erhalten werden konnten. Es gelang aber trotz vielfacher Abänderung der Bedingungen nicht, aus dem Blausäurerückstand ohne Vermittelung von Essigester mittelst trockenem Ammoniak oder wässerigem Alkali ein Salz des Trisulfimids zu erhalten; vielmehr resultierte neben Schwefelsäure stets Imidosulfamid. Es ist daher wahrscheinlich, dass sich das Trisulfimid nicht als solches in dem Rückstand befindet, sondern in Komplexbindung mit Cyansilber. So wird sich auch die Angabe von Holl[1]), dass sein ähnlich erhaltenes Produkt Trisulfimidsilber regenerierte, sicher nur auf ein solches unreines Produkt, nicht aber auf die daraus in reinem Zustande isolierte, kristallisierte Substanz bezogen haben. Diese Beobachtung hat ihn jedenfalls zu dem unrichtigen Schluss verleitet, dass auch das feste Produkt Trisulfimid sei. Letzteres ist tatsächlich

[1]) l. c. S. 3439.

Imidosulfamid. $H_2N . SO_2 . NH . SO_2 . NH_2$.

Die Darstellung dieses von Hantzsch und Holl nur in Spuren erhaltenen, und wie erwähnt, irrtümlich als freies Trisulfimid angesprochenen Körpers konnte nicht unerheblich verbessert werden, namentlich durch möglichsten Ausschluss von Wasser, also durch Verwendung möglichst trockener Lösungsmittel. Auch wurde das Silbersulfimid zweckmässiger nicht durch trockenen Schwefelwasserstoff, sondern durch absolute Blausäure zersetzt, die zugleich ein gutes Lösungsmittel für das gebildete Imidosulfamid ist; endlich wurde zum Umkristallisieren statt des Methylalkohols und des von den genannten Autoren empfohlenen Acetons viel vorteilhafter trockener Essigäther gewählt.

Da alle angewandten Substanzen peinlichst getrocknet werden mussten (weil sonst das aus dem Trisulfimid gebildete Imidosulfamid weiter zerfällt), so muss zur Erzielung einer nicht ganz minimalen Ausbeute die absolute Blausäure nicht nur über Chlorcalcium, sondern nachträglich noch durch Stehen über Phosphorpentoxyd getrocknet und auch der chlorcalcium-trockene Essigäther kurz vor dem Gebrauch über Natrium destilliert werden. Ferner sind die folgenden Operationen zum Ausschluss der Luftfeuchtigkeit tunlichst unter einer grossen Exsikkatorglocke vorzunehmen.

Man giesst in einen kleinen Erlenmeyerkolben etwa 15—20 cc absolute Blausäure, trägt alsdann, mindestens bei etwa —12^0, 3—5 g scharf getrocknetes und fein pulverisiertes, ganz reines Sulfimidsilber vorsichtig in kleinen Mengen unter Umschütteln ein, filtriert nach einigen Minuten schnell in eine Kristallisierschale und verdunstet die Blausäure im Vakuum. Der kristallinische Rückstand, der grössere Mengen der inzwischen von H. Euler[1]) beschriebenen Silbercyanwasserstoffsäure enthält, ist vor Luftfeuchtigkeit, die ihn rasch unter Bildung von Schwefelsäure verflüssigt und zersetzt, sorgfältig zu schützen. Er wird mit absolutem Essigester bei etwa 50^0 ausgezogen und die Essigesterlösung wieder im Vakuum verdampft; alsdann bleibt ein kristallinischer Rückstand zurück, der an einigen Stellen durch ölige Nebenprodukte gelblich erscheint. Diese sehr hygroskopische Masse wird sofort im Exsikkator auf Ton abgepresst, mit einigen Tropfen

[1]) Berl. Ber. 36. 1859.

stark abgekühlten Essigester auf der Tonplatte gewaschen und noch einmal aus absolutem Essigester umkristallisiert. Man entfernt hierdurch die Schwefelsäure und die durch sie entstandenen Zersetzungsprodukte und erhält so völlig farblose Kristalle, die den von Hantzsch und Holl gestellten Anforderungen entsprechen: sie sind frei von Schwefelsäure, lösen sich vollkommen in absolutem Äther und schmelzen scharf ohne Zersetzung, jedoch nicht schon bei 161°, sondern völlig rein erst bei 168°. Dieser höhere Schmelzpunkt wird aber nur durch Anwendung von ganz reinem Ausgangsmaterial erreicht; denn als nicht ganz reines (chlorhaltiges) Trisulfimidsilber verwandt wurde, so entstanden Produkte von etwas niedrigerem Schmelzpunkt (161° und 165°), die aber dann durch Umkristallisieren ihren Schmelzpunkt nicht mehr erhöhten.

Zur Analyse wurde das Imidosulfamid durch mehrstündiges Erhitzen auf 150—170° mit konz. Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre zersetzt, die gebildete Schwefelsäure mit Baryumchlorid gefällt und im Filtrat das Ammoniak durch Destillieren mit Alkali bestimmt.

0,0530 g Substanz ergaben: 0,1416 g $BaSO_4$ = 0,0194 g S; das Destillat verbrauchte 9,2 cc 1/10 n. HCl = 0,0128 g N.

Berechnet für $S_2O_4N_3H_5$	Gefunden
S. 36,57 %	S. 36,60 %
N. 24,00 %	N. 24,30 %

Holl fand einen Schwefelgehalt von 37,42 % und 37,49 %; da ein Produkt vom Schmelzpunkt 161° analysiert wurde und auch nach meinen Analysen diese unterhalb 168° schmelzenden Produkte etwas mehr Schwefel enthielten als das bei 168° schmelzende, so ist der Mehrgehalt an Schwefel in Holls Analyse genügend erklärt.

Die physikalischen Eigenschaften des Imidosulfamids stimmen so vollkommen überein mit den Angaben von Hantzsch und Holl über das vermeintliche Trisulfimid, dass denselben nichts hinzugefügt zu werden braucht.

Die Ausbeute ist trotz der verbesserten Darstellungsmethode immer sehr gering. Im günstigsten Falle, aber nur einmal, wurden 5 % vom Gewichte des Trisulfimidsilbers an Imidosulfamid erhalten; meist betrug die Ausbeute aber erheblich weniger und

sank auf ein Minimum, sobald die Feuchtigkeit nicht peinlich nach obiger Vorschrift ausgeschlossen worden war.

Spaltungen des Imidosulfamids.

Dass das Imidosulfamid durch Lösen in kaltem Wasser augenblicklich in Amidosulfonsäure und Sulfamid gespalten wird:

$$HN(SO_2NH_2)_2 + H . OH = NH_2 . SO_2 . OH + NH_2 . SO_2 . NH_2$$

wurde bereits dadurch wahrscheinlich gemacht, dass die Bestimmung der Leitfähigkeit, auch unmittelbar nach Bereitung der Lösung, Werte ergab, die mit den von Sakurai[1]) für Amidosulfonsäure gefundenen übereinstimmt:

	Imidosulfamid	Amidosulfonsäure
v	μ bei 25°	μ bei 25°
107,2	334,9	335,8
214,4	352.9	353,2
428,8	360,7	361,1
857,6	364,6	365,0

Genau so verhielt sich auch eine bei 0° aus Imidosulfamid bereitete wässerige Lösung; ihre Leitfähigkeitswerte stimmten mit den bisher noch nicht bei 0° untersuchten Leitfähigkeitswerten der Amidosulfonsäure ebenso scharf überein:

	Imidosulfamid	Amidosulfonsäure
v	μ bei 0°	μ bei 0°
75,7	216,9	215,1
151,4	229,1	228,2
302,8	239,7	239,0
605,6	244,5	244,0
1211,2	246,8	246,5

Somit tritt die Spaltung auch bei 0° ein und zwar momentan; denn auch die im Leitfähigkeitsgefäss dargestellte Lösung ergab sofort nach ihrer Herstellung den Wert für Amidosulfonsäure

	Imidosulfamid	Amidosulfonsäure
v	μ	μ
256	238,6	235,2

Die saure Reaktion der wässerigen Lösung kann danach nicht dem unveränderten Imidosulfamid, sondern nur der gebildeten Amidosulfonsäure zukommen.

1) Sakurai. Zeitschrift für phys. Chem. XXII S. 651.

Die Leitfähigkeitswerte blieben auch bei gewöhnlicher Temperatur fast konstant und hatten erst nach 24 Stunden um etwa 1 % zugenommen, jedenfalls infolge der langsamen weiteren Zersetzung des Sulfamids durch die Wasserstoffionen der Amidosulfonsäure: denn Sulfamid wird bekanntlich in saurer Lösung langsam in Ammonsulfat übergeführt. In der Tat gab die anfangs gegen Baryumchlorid indifferente Lösung nach einiger Zeit eine schwache Ausscheidung von Baryumsulfat.

Auch die Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung zeigte, dass das Imidosulfamid in wässeriger Lösung in Sulfamid und die Ionen der Amidosulfonsäure gespalten ist, also drei Spaltstücke enthält.

0,0206 g Imidosulfamid in 10 g Wasser ergaben eine Temperaturerniedrigung von 0,055°.

Berechnet für 1/3 Imidosulfamid $\frac{193}{3} = 64{,}3$; gef. 69,3.

Entsprechend der sehr langsamen weiteren Spaltung des Sulfamids durch sehr verdünnte Säuren bei gewöhnlicher Temperatur wurde der Erstarrungspunkt selbst nach 48 Stunden nicht merklich erniedrigt.

Die von Hantzsch und Holl ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung in Essigesterlösung wurde nicht wiederholt, da wegen der Zersetzung des Imidosulfamids beim Sieden ein genaues Resultat doch nicht zu erzielen gewesen wäre.

Der direkte Nachweis von Amidosulfonsäure und Sulfamid in dieser wässerigen Lösung gelang erst nach einiger Mühe. Da sich die Lösung beim Eindampfen auf dem Wasserbade in Schwefelsäure und einen braunen Sirup zersetzte, wurde sie im Vakuum eingedunstet und der Rückstand unter Zusatz von Baryumkarbonat (um die spaltende Wirkung der Säure auf das Sulfamid zu verhindern) wiederholt mit absolutem Alkohol ausgekocht. Der in Alkohol unlösliche Teil wurde mit warmem Wasser ausgelaugt, das Baryum mit Schwefelsäure gefällt, das Baryumsulfat abfiltriert und das Filtrat bei gelinder Wärme eingedunstet. Die zurückbleibende kristallinische Masse schmolz etwas unscharf bei 202°, war also fast reine Amidosulfonsäure, welche bei 205° schmilzt. Der in den Alkohol gegangene Teil wurde, nach dem Abdunsten und Abpressen auf Ton, noch einigemal aus absolutem

Alkohol umkristallisiert und so ein Produkt von demselben Schmelzpunkt 85° erhalten, den Traube für sein noch nicht ganz reines Sulfamid fand.

Entsprechend dem Nachweis, dass Imidosulfamid schon durch Lösen in Wasser in Amidosulfonsäure und Sulfamid gespalten wird, lässt sich eine solche Lösung durch 1 Molekül Natron neutralisieren; die Amidosulfonsäure wird hierbei in ihr Natriumsalz übergeführt:

0,0411 g Imidosulfamid in Wasser gelöst verbrauchten 2,35 cc $^1/_{10}$ n. Natronlauge.

Nach obiger Gleichung berechnet 0,0228 g Amidosulfonsäure; gefunden 0,0229 g Amidosulfonsäure.

Kocht man die wässerige Lösung mit überschüssigem Natron, so wird ein Drittel des Gesamtstickstoffes, auf Imidosulfamid bezogen, als Ammoniak entbunden, entsprechend dem Verhalten des Sulfamids, das durch Kochen mit Alkali ebenfalls in amidosulfonsaures Salz übergeführt wird:

0,0434 g Imidosulfamid mit überschüssiger Natronlauge gekocht ergaben im Destillat 0,0042 g Ammoniak = 0,0035 g N.

0,0320 g Imidosulfamid ergaben 0,0032 g Ammoniak = 0,0026 g N.

Für $S_2O_4N_3H_5$ berechnet $^1/_3$ N = 8,00 %, gef. 8,29 % und 8,13 %.

Dass hierbei keine Schwefelsäure entsteht, ging daraus hervor, dass die mit Baryt gekochte Lösung kein Baryumsulfat abgeschieden hatte. In derselben wurde die Amidosulfonsäure durch ihr Baryumsalz nachgewiesen: der Überschuss des Baryts wurde durch Kohlensäure entfernt und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Der deutlich kristallinische Rückstand wurde durch mehrstündiges Erhitzen mit konz. Salzsäure im Bombenrohr auf 150—170° zersetzt gemäss der Gleichung:

$$(H_2N . SO_2O)_2Ba + 2\,H_2O + 2\,HCl = BaSO_4 + H_2SO_4 + 2\,NH_4Cl.$$

Der ungelöste Teil, der das gesamte Baryum als Baryumsulfat enthielt, wurde abfiltriert und im Filtrat die freie Schwefelsäure und das Ammoniak in üblicher Weise bestimmt:

0,0474 g Salz ergaben:

a) direkt abfiltriertes $BaSO_4$ 0,0328 g = 0,0193 g Ba und 0,0045 g S;

b) im Filtrat gefälltes $BaSO_4$ 0,0329 g = 0,0045 g S

Ammoniak entsprechend 2,8 cc $^1/_{10}$ n. HCl = 0,0039 g N.

Für $(H_2N.SO_2.O)_2Ba$ ber.:	Ba 41,04 %	gef. Ba 40,72 %
	S 19,70 %	„ S 19,00 %
	N 8,60 %	„ N 8,27 %

Imidosulfamid und Ammoniak.

0,0790 g Imidosulfamid, mit Glaspulver fein zerrieben und in eine trockene Ammoniakatmosphäre gebracht, hatten nach zwei Stunden 26,6 cc = 0,0203 g Ammoniak absorbiert[1]).

Ber. für $S_2O_4N_3H_5 . 3\,NH_3$,	für $S_2O_4N_3H_5 . 2\,NH_3$	gef.
$3\,NH_3 = 22{,}57\,\%$	$2\,NH_3 = 16{,}27\,\%$	20,43 %

War das entstandene Produkt im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt worden, so ergab die Analyse ein Verhältnis von S:N wie 1:2; es lag also das Monoammoniumsalz des Imidosulfamids $(S_2O_4N_3H_4).NH_4$ vor. Die Substanz wurde durch mehrstündiges Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre mit konz. Salzsäure zersetzt; durch Fällen mit $BaCl_2$ und nachheriges Kochen mit Natron wurden erhalten:

0,1935 g $BaSO_4$ = 0,0265 g S und 0,0288 g NH_3 = 0,0237 g N, woraus sich ergibt: S : N = 0,83 : 1,7 = 1 : 2.

Imidosulfamidammonium absorbiert also, ähnlich dem Ammoniumnitrat[2]), noch mehr Ammoniak. Dementsprechend verflüssigt sich auch pulverisiertes Imidosulfamid beim Überleiten von trockenem Ammoniak und bleibt als Sirup zurück, der erst beim Reiben mit dem Glasstabe kristallinisch erstarrt. Dieser Rückstand schmilzt bei 117°, gibt als Ammonsalz mit Kali Ammoniak und ist unlöslich in Essigester.

Imidosulfamid und Alkalien.

Während, wie bereits erwähnt, Imidosulfamid beim Eintragen in Wasser und in Säuren sofort in Amidosulfonsäure und Sulfamid zerfällt, tritt diese Spaltung beim Eintragen in viel überschüssiges Alkali nicht ein. Vielmehr bilden sich alsdann Alkalisalze, die bei grossem Überschuss von Alkali ziemlich stabil sind. Diese Salze sind zwar nicht isoliert worden, ihre Existenz erkennt man aber daran, dass Imidosulfamid, in überschüssigem Alkali

---

1) Dieser Versuch ist von Hrn. T. S. Moore ausgeführt worden.

2) Raoult. Comptes rendus 76 S. 261.

gelöst, beim Sieden erst ganz allmählich unter Ammoniakentwickelung zerfällt, während es, erst in Wasser gelöst und dann mit Alkali versetzt, beim Sieden sofort ein Drittel des Gesamtstickstoffes (auf Imidosulfamid bezogen) abgibt, entsprechend dem hierbei stattfindenden Übergang von Sulfamid in Amidosulfonsäure. So entwickelten 0,1460 g Imidosulfamid in konz. Kali gelöst nach einstündigem Kochen 0,0045 g, nach weiterem einstündigen Kochen noch 0,0025 g Ammoniak, insgesamt also 0,0070 g NH_3 = 5 % N, während die Theorie 8 % als ein Drittel des Gesamtstickstoffgehaltes fordert. Als dagegen 0,0564 g Imidosulfamid nur in reichlich 1 Mol. Natron gelöst, einige Zeit stehen gelassen und dann nach weiterem Zusatz von Alkali gekocht wurden, waren bereits nach einer halben Stunde 0,0048 g Ammoniak = 7,12 % überdestilliert, also eine Menge, die den von der Theorie geforderten 8 % N bereits sehr nahe kommt.

Es zeigt sich also: 1. Imidosulfamid wird durch verd. Alkali nicht zu imidosulfonsaurem Ammon verseift, wie Mente für das von ihm als Imidosulfamid angesprochene Produkt angibt; denn dann müsste die alkalische Lösung beim Kochen zwei Drittel des Gesamtstickstoffes als Ammoniak unter Bildung von imidosulfonsaurem Kali abgeben, während nach obigen Versuchen nicht mehr als ein Drittel des Gesamtstickstoffes als Ammoniak entwickelt wurde; 2. Imidosulfamid fällt in alkalischer Lösung schliesslich derselben Spaltung anheim, wie in wässeriger; nur mit dem Unterschiede, dass sie bei Anwesenheit von wenig überschüssigem Alkali viel langsamer auftritt und von konzentrierterem Alkali nur schwierig zu bewerkstelligen ist.

Hiermit stehen auch die Resultate, die durch Bestimmung der Leitfähigkeit des Imidosulfamids in Baryt erhalten wurden, in Einklang. Während die Leitfähigkeit der Lösung des Imidosulfamids in viel überschüssigem Baryt (I) auch nach mehreren Stunden keine Zunahme zeigte, nahm die des Imidosulfamids in etwas überschüssigem Baryt (II) allmählich zu, um nach zwei Stunden einen konstanten Endwert zu erreichen; bei Anwendung äquivalenter Mengen Imidosulfamid und Baryt (III) war die Leitfähigkeit bereits nach einer halben Stunde konstant.

		$Ba(OH)_2$	$Ba(OH)_2 + HN(SO_2NH_2)_2$
		μ	μ
I	v_{16}	391,2	309,17
II	v_{512}	464,5	sofort 384,25; nach 2 Stunden 390,4
III	v_{512}	464,5	sofort 184,75; nach ½ Stunde 190,9.

Dass überhaupt eine Zunahme der Leitfähigkeit stattfindet, obgleich alle Baryumsalze gleichartig dissoziiert sind, beruht natürlich darauf, dass die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions der Amidosulfonsäure grösser sein muss als die des Anions des Imidosulfamids.

Am besten charakterisiert von allen Salzen ist das

Imidosulfamidsilber $AgN\begin{matrix} \diagup SO_2 . NH_2 \\ \diagdown SO_2 . NH_2 \end{matrix} + 1^1/_2\, H_2O$.

Man gewinnt es durch Eintragen von fein gepulvertem Imidosulfamid in einen Brei von überschüssigem Silberkarbonat oder Silberoxyd, wobei sich in ersterem Falle Kohlensäure entwickelt. Nach Zusatz von Wasser, Aufsieden und Abfiltrieren vom überschüssigen Silberkarbonat resp. Silberoxyd, kristallisiert aus der erkaltenden Lösung das Imidosulfamidsilber mit $1^1/_2$ Molekülen Kristallwasser in kleinen, wasserklaren Rhomboëdern, die sich im Exsikkator unverändert aufbewahren lassen, beim Stehen an der Luft aber trüben, wohl durch Abscheiden von Silber. Durch Erhitzen im Thermostaten lässt sich das Kristallwasser entfernen.

0,1319 g Substanz verloren bei 100° 0,0121 g.

Ber. für $1^1/_2$ H_2O 8,73 %; gef. 9,17 %.

Zur Silber- und Schwefelbestimmung wurde das lufttrockene Salz mit Salzsäure gekocht und das Filtrat vom Chlorsilber einige Zeit mit konz. Salzsäure unter Zusatz von Natriumnitrit im Sieden gehalten, und dann mit Baryumchlorid versetzt:

0,1554 g ergaben 0,0717 g AgCl und 0,2342 g $BaSO_4$.

Für $S_2O_4N_3H_4\,Ag + 1^1/_2\, H_2O$ ber. Ag 34,95 %, S 20,71 %.
gef. Ag 34,81 %, S 20,66 %.

Das Salz entwickelt in der Kälte mit konz. Kalilauge kein Ammoniak. In heissem Wasser ist es zwar etwas löslich, relativ leicht löst es sich aber erst in kochendem Wasser, aus dem es beim Erkalten wieder unverändert auskristallisiert. In trockenem Pyridin ist Imidosulfamidsilber nur schwer löslich; sehr leicht aber in wasserhaltigem Pyridin. Alsdann bleibt beim Verdunsten

eine sehr stabile Pyridinverbindung als ein nur schwierig erstarrender Sirup zurück. Durch absoluten Äther wird sie aus der Pyridinlösung in Form sternförmig gruppierter weisser Büschel gefällt, die erst bei stärkerem Erhitzen Pyridin abgeben.

Das Silbersalz ist merkwürdig stabil gegen Alkali. Während Trisulfimidsilber durch Alkalien in normaler Weise Silberoxyd liefert, wird Imidosulfamidsilber selbst aus siedender Lösung durch Alkalien nicht unter Abscheidung von braunem Silberoxyd zersetzt, sondern als weisse, gelatinöse Masse unverändert gefällt.

Dass trotzdem ein Silbersalz des Imidosulfamids vorliegt, geht daraus hervor, dass bei der Zersetzung Imidosulfamid resp. als dessen Spaltungsstücke Amidosulfonsäure und Sulfamid entstehen. Das Silbersalz wurde in Wasser suspendiert und unter Kühlung langsam mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt. Nach häufigem Schütteln und nach längerem Stehen wurde die Lösung durch vielfaches Filtrieren vom Chlorsilber befreit und bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum eingedampft, um eine weitere Zersetzung der durch Hydrolyse aus dem Imidosulfamid gebildeten Zersetzungsprodukte (namentlich des Sulfamids) zu vermeiden. Der kristallinische Rückstand, der sich leicht mit saurer Reaktion in Wasser löste, liess durch Kali in der Kälte nur Spuren von Ammoniak und ebenso mit Chlorbaryum nur Spuren von Schwefelsäure nachweisen. Wurde dieser Rückstand mit Alkali gekocht, so destillierte soviel Ammoniak über, als einem Drittel des Gesamtstickstoffes (durch Übergang des Sulfamids in Amidosulfonsäure) entspricht:

0,1535 g Substanz ergaben 0,0138 g Ammoniak.

Für $SO_2(NH_2)_2 + H_2N.SO_2.OH$ ber. $^1/_3$ N = 7,29 %; gef. 7,42 %.

Die alkalische Lösung wurde angesäuert, mit konz. Salzsäure und etwas Natriumnitrit gekocht und die gebildete Schwefelsäure mit Baryumchlorid gefällt.

0,1535 g Substanz ergaben 0,3656 g $BaSO_4$.

Für $SO_2(NH_2)_2 + NH_2.SO_2.OH$ ber. S = 33,16 %; gef. 32,64 %.

Hierdurch ist nachgewiesen, dass das Silbersalz primär Imidosulfamid und durch dessen nachgewiesene weitere Spaltung in wässeriger Lösung ein gleichmolekulares Gemisch von Amidosulfonsäure und Sulfamid liefert.

Das Imidosulfamidsilber tritt ferner bei der Darstellung des Trisulfimidsilbers und dessen Gewinnung aus dem sirupösen

Silbersalz bisweilen, aber nicht regelmässig, als Nebenprodukt in geringer Menge auf. Wurde es nicht erhalten, so entstanden dafür andere, ebenfalls schön kristallisierende Silbersalze, aber nur in so kleinen Quantitäten, dass sie nicht einmal analysiert werden konnten. Da das Trisulfimidsilber bereits in mässig heissem Wasser, das Imidosulfamidsilber aber nur in siedendem Wasser löslich ist, so liessen sich die beiden Salze dadurch trennen, dass das rohe Salzgemisch zuerst so lange mit warmem Wasser von etwa 70° ausgezogen wurde, bis kein Trisulfimidsilber mehr aus der Lösung auskristallisierte. Der Rückstand wurde alsdann kurze Zeit mit Wasser gekocht und vom unlöslichen Teil abfiltriert; aus dem erkaltenden Wasser kristallisierte dann das Imidosulfamidsilber in den bereits oben erwähnten klaren, rhomboëderartigen Kristallen aus. Aus 150 g Sulfurylchlorid wurden im günstigsten Falle 0,75 bis 1 g Imidosulfamidsilber erhalten.

Zur Identifizierung wurde das trockne Salz durch mehrstündiges Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre mit konz. Salzsäure auf 150—170° zersetzt und dann das gebildete Chlorsilber, die Schwefelsäure und das Ammoniak in einer Portion bestimmt.

0,2415 g ergaben 0,1132 g AgCl, 0,3546 g $BaSO_4$ und 0,0386 g NH_3.

Für $S_2O_4N_3H_4Ag + 1^1/_2\ H_2O$

ber.	Ag	34,95 %	gef.	Ag	35,28 %
	S	20,71 %		S	20,12 %
	N	13,60 %		N	13,17 %.

Beim Erhitzen im Thermostaten auf etwas über 100° verlor das Salz $1^1/_2$ Moleküle Wasser:

0,1737 g ergaben 0,0159 g Gewichtsverlust.

Für $1^1/_2\ H_2O$ ber. 8,74 %; gef. 9,15 %.

Einigemal wurden statt des eben beschriebenen, in klaren Rhomboëdern kristallisierenden Silbersalzes, kleine graue Kriställchen erhalten, die sich zu hahnenkammähnlichen Gebilden vereinigt hatten. Dieses Salz liess sich zwar aus siedendem Wasser umkristallisieren, zersetzte sich aber bei längerem Kochen. Der Analyse nach war es Imidosulfamidsilber mit zwei Molekülen Wasser; über Phosphorpentoxyd gab es ein Molekül Wasser ab, wobei es rein weiss wurde:

0,2127 g verloren 0,0120 g.

Ber. für 1 H_2O 5,66 %; gef. 5,64 %.

Beim Stehen an feuchter Luft wurde dieses Molekül Wasser wieder aufgenommen, indem zugleich die verschwundene graue Farbe zurückkehrte.

0,2007 g nahmen zu 0,0127 g.

Für Aufnahme von 1 H_2O ber. 6,00 %; gef. 6,33 %.

Das von einem Molekül Wasser befreite Silbersalz wurde durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre zersetzt und dann analysiert:

0,2378 g ergaben 0,1151 g AgCl, 0,3680 g $BaSO_4$ und 0,0379 g NH_3.
0,1497 g ergaben 0,0724 g AgCl, 0,2330 g $BaSO_4$ und 0,0262 g NH_3.

Für $S_2O_4N_3H_4Ag + H_2O$:

ber. Ag	36,00 %	gef. Ag	1) 36,42 %	2) 36,40 %
S	21,33 %	S	21,19 %	21,31 %
N	14,00 %	N	13,10 %	14,43 %.

Bei 100—105° verlor das graue, lufttrockene Salz 1½ Moleküle Wasser, wurde hierbei gleichfalls farblos, aber beim Stehen an der Luft nicht wieder grau.

0,0709 g verloren 0,0057 g.

Für 1½ H_2O ber. 8,49 %; gef. 8,04 %.

Das letzte halbe Molekül Wasser liess sich nicht austreiben, da sich das Salz schon etwas über 105° zersetzte.

Dieses graue, wasserreichere Imidosulfamidsilber verhielt sich gegen Natron ebenso indifferent wie das vorher beschriebene farblose Salz; es wurde kein Silberoxyd abgespalten. Doch schien eine noch aufzuklärende Verschiedenheit darin zu bestehen, dass aus seiner Lösung, nicht wie aus der des vorher beschriebenen Salzes, durch Kochsalz Silberchlorid, sondern nur eine in verdünnten Säuren unverändert lösliche Gelatine gefällt wurde. Diese Eigenschaft hatte das Salz aber nach mehrmonatlichem Stehen über Phosphorpentoxyd verloren. Leider konnte wegen Materialmangels dieses eigenartige Verhalten nicht näher verfolgt bezw. aufgeklärt werden, da nur selten aus dem sirupösen Silbersalze die graue Modifikation erhalten wurde. Wahrscheinlich ist dieses graue Imidosulfamidsilber von einer Verunreinigung begleitet, welche die erwähnten Eigentümlichkeiten hervorruft.

Die übrigen Nebenprodukte bezw. Zersetzungsprodukte, die bei der Einwirkung von Blausäure auf Trisulfimid-

silber und besonders beim Umkristallisieren des rohen Imidosulfamids aus absolutem Essigester entstehen, sind zwar, wie schon die sehr geringe Ausbeute an Imidosulfamid dartut, sehr beträchtlich, konnten aber wegen ihrer meist sirupösen Beschaffenheit nur ganz unzureichend untersucht werden. In diesen unkristallisierbaren Massen sind primär keine Ammonsalze enthalten, wenn bei der Operation möglichst scharf entwässerte Lösungsmittel verwandt worden sind; wohl aber bilden sich solche sehr leicht sekundär beim Stehenlassen des Blausäurerückstandes an nicht ganz trockener Luft; in diesem Rückstand lässt sich dann auch Schwefelsäure nachweisen. Ferner enthält das primär noch unzersetzte Öl gewisse Mengen eines in Essigester unlöslichen Produktes, das durch Alkohol ausgezogen werden konnte und bei dessen Verdunsten als amorphe Masse von widerlichem Geruch zurückblieb. Am meisten beeinträchtigt wird aber die Ausbeute an Imidosulfamid beim Verdunsten der Essigesterlösung, da die gleichzeitig gebildete Schwefelsäure auf das Imidosulfamid unter Bildung eines braunen Öles zersetzend wirkt, dessen Menge primär zwar gering ist, aber durch die unvermeidliche Anziehung von Wasser durch die Schwefelsäure beim Abpressen auf Ton stark vermehrt wird. Diese braunen, sirupösen, stark aromatisch riechenden Produkte lösen sich leicht in Essigester und können daher durch Waschen des rohen Imidosulfamids mit Essigester bequem entfernt werden.

Bei den verschiedenen erfolglosen Versuchen zur Verbesserung der Ausbeute an Imidosulfamid wurde unter den folgenden Bedingungen ein freilich ebenfalls nicht kristallisierendes Öl erhalten, das seinen Eigenschaften nach vielleicht anzusehen ist als *Imidosulfamidsulfonsäure* $H_2N . SO_2 . NH . SO_2 . NH . SO_2 . OH$ und als das primäre Aufspaltungsprodukt des Trisulfimids durch 1 Molekül Wasser erscheint.

$$HN\left\langle\begin{matrix} SO_2 . NH \\ SO_2 . NH \end{matrix}\right\rangle SO_2 + HOH = HN\left\langle\begin{matrix} SO_2 . NH_2 \\ SO_2 . NH . SO_2 . OH. \end{matrix}\right.$$

Als fein pulverisiertes Trisulfimidsilber in absolutem Essigester suspendiert und über Phosphorpentoxyd getrocknete Blausäure eingeleitet wurde, blieb nach dem Abfiltrieren vom Rückstand, der noch unverändertes Trisulfimidsilber enthielt und nach dem Verdunsten des Essigesters im Vakuum ein hellgelber, dicker Sirup zurück, der erst nach längerem Stehen eine geringe

Menge Kristalle absetzte, die durch ihre Unlöslichkeit in absolutem Äther bequem von dem in Äther sehr leicht löslichen Sirup getrennt werden konnten und nach dem Abpressen und Abwaschen mit absolutem Äther zufolge ihres Schmelzpunktes (im Maximum 203°) wohl aus Amidosulfonsäure bestanden. Die Hauptmasse blieb beim Verdunsten der ätherischen Lösung wieder sirupös zurück und war überhaupt nicht zur Kristallisation zu bringen. Da sie mit Silbernitrat kein Trisulfimidsilber regenerierte, konnte sie kein freies Trisulfimid enthalten. Durch Zusatz von Barytwasser gab dieser Sirup zwar sofort eine Fällung von Baryumsulfat, dieselbe trat aber ziemlich langsam ein, wenn man den Sirup in überschüssige Barytlösung eintrug Mit Silbernitrat entstand ein lösliches Silbersalz, aus dessen wässeriger Lösung durch Baryumnitrat erst nach einiger Zeit Baryumsulfat ausfiel; Alkali erzeugte eine rotbraune, gelatinöse Masse, die aber nicht in Silberoxyd verwandelt wurde und entwickelte in der Kälte kein Ammoniak. Alle diese Reaktionen führen zu der Vermutung, dass der Sirup Imidosulfamidsulfonsäure sei, die durch Aufspaltung des Trisulfimidringes durch 1 Molekül Wasser nach obiger Gleichung entstehen wird, also dann, wenn die Menge Wasser nicht ausreichend ist, um das Trisulfimid durch zwei Moleküle Wasser unter Abspaltung von Schwefelsäure in Imidosulfamid überzuführen.

Cyamelidartiges Reaktionsprodukt: Sulfomelid.

Die Untersuchung dieser eigenartigen Substanz, die bei der Behandlung des Reaktionsproduktes von Sulfurylchlorid und Ammoniak mit Wasser zurückbleibt und ganz das Aussehen einer Kieselgallerte besitzt, hat deshalb kein völlig exaktes Resultat ergeben, weil alle Versuche zur Darstellung reiner Gallerte oder wenigstens reiner Zersetzungsprodukte fehlschlugen.

Zunächst enthält die gelatinöse Masse meist etwas von der Darstellung des Sulfurylchlorids herrührenden Kampfer, der sich durch anhaltendes Auswaschen mit Ligroin oder Äther entfernen lässt. Sie hält aber auch stets hartnäckig Chloride und Sulfate zurück, von denen sie sich durch Auswaschen oder Dekantieren deshalb nicht befreien lässt, weil sie sich in dem Masse als die Salze entfernt werden, in reinem Wasser langsam auflöst. Ähn-

liches gilt von dem Versuch, die Gallerte nach Hantzsch und Holl in konz. Salzsäure zu lösen und durch Neutralisation wieder zu fällen.

Da die Gelatine auch nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, blieb nur noch übrig zu versuchen, sie durch Dialyse zu reinigen. In der Tat gab nach zwei- bis dreiwöchentlicher Diffusion der Inhalt der Pergamenthülse keine Schwefelsäure- und keine Chlorreaktion mehr; die Gallerte war völlig in Lösung gegangen. Diese Flüssigkeit hinterliess beim Eindampfen auf dem Wasserbade einen durch Bildung von Schwefelsäure zersetzten und sehr hygroskopischen braunen Sirup; nach dem Eindunsten im Vakuum hinterblieb eine farblose, amorphe Masse, die mit wenig Wasser wieder etwas Gallerte lieferte, sich aber in viel Wasser klar löste. Diese Masse war auffallend beständig, sie wurde selbst durch Kochen mit konz. Schwefelsäure und Salpetersäure nur zum Teil zersetzt, da beim Verdünnen mit Wasser und Neutralisieren meist wieder etwas Gallerte gefällt werden konnte. Nur im Bombenrohr bei 150° wurde sie durch konz. Salzsäure völlig in Schwefelsäure und Ammoniak gespalten. Allein zahlreiche Analysen ergaben recht stark wechselnde Werte und zeigten nur, dass die amorphe Masse nicht einheitlich war. Als danach die Dialyse mehrere Monate fortgesetzt wurde, diffundierte auch gelöste Gallerte langsam durch die Hülse hindurch: denn Silbernitrat rief sowohl in der Hülse wie im Becherglase in Säuren lösliche Fällungen hervor. Diese verhielten sich jedoch in so fern anfangs verschieden gegen verdünnte Salpetersäure, als sich das ausserhalb der Hülse gefällte Silbersalz schon in wenigen Tropfen verdünnter Säure, das innerhalb der Hülse gefällte Salz aber nur in konz. Säure löste. Deshalb wurde schliesslich die Dialyse solange unter zeitweiliger Erneuerung des umgebenden Wassers fortgesetzt, bis in Proben der beiden Lösungen Silbersalze entstanden, die sich in der gleichen Menge verdünnter Salpetersäure lösten. Alsdann wurde der Inhalt innerhalb der Pergamenthülse im Vakuum eingedunstet. Der freilich sehr geringe Rückstand bildete eine amorphe, nicht hygroskopische Masse, die bereits in der Kälte mit Kalilauge Ammoniak entwickelte, aber vollkommen frei von Schwefelsäure war.

Nach den Analysenergebnissen schien sie im wesentlichen ein Gemisch gleichmolekularer Mengen von Sulfamid und amido-

sulfonsaurem Ammon zu sein; denn durch Kochen mit Kali wurde die Hälfte des Gesamtstickstoffs als Ammoniak entbunden.

0,0261 g Substanz ergaben 0,0043 g NH_3 = 0,0035 g N.

Für [$SO_2N_2H_4 + SO_3N_2H_6$] ber. ½ N = 13,33 %; gef. N. = 13,41 %.

Ein gleichmolekulares Gemisch von Sulfamid und amidosulfonsaurem Ammon muss in der Tat durch Natron von seinen vier Stickstoffatomen zwei (das eine aus dem Sulfamid und das andere aus dem Ammonsalze) als Ammoniak abspalten und so in zwei Moleküle amidosulfonsaures Natron übergehen. Zu dieser Auffassung führte auch die Bestimmung des Gesamt-Schwefels und -Stickstoffs durch Spaltung mit konz. Salzsäure bei 150° im geschlossenen Rohre.

0,0713 g Substanz ergaben 0,1548 g $BaSO_4$ und 0,0230 g NH_3

Für $SO_2N_2H_4 + SO_3N_2H_6$ ber.	S 30,47 %	N 26,67 %.
gef.	S 29,62 %	N 26,64 %.

Die Gallerte hatte sich also bei fortgesetzter Dialyse zersetzt und dabei Sulfamid und amidosulfonsaures Ammon als Spaltungsprodukte geliefert. Um eine weitere Aufklärung über die Konstitution der Gallerte zu erhalten, wurden nunmehr die in der Lösung durch Silbernitrat erzeugten Fällungen genauer untersucht. Silbernitrat gab in der durch Dialyse der Gallerte von Chloriden und Sulfaten befreiten Flüssigkeit ebenfalls gelatinöse Fällungen, die sich, frisch bereitet, in verdünnter Salpetersäure leicht lösten und beim Neutralisieren mit Ammoniak wieder gefällt wurden. Bemerkenswert ist nun, dass diese Silbersalze, obgleich sie sich durch ihre vorherige völlige Löslichkeit in verdünnter Salpetersäure als frei von Chlorsilber erwiesen hatten, doch, ausgewaschen und getrocknet, nach dem Zersetzen mit rauchender Salpetersäure stets Chlorsilber zurückliessen. Die ursprüngliche Flüssigkeit musste also Chlor in nicht ionisierbarem Zustande enthalten haben. Die Menge dieses in den Silberniederschlag gegangenen Chlors war sehr wechselnd. Einmal wurde fast 10 % Chlor und in derselben Substanzprobe Silber und Schwefel in solchen Mengen erhalten, dass die Zusammensetzung fast genau der einfachen Formel SO_2NAg_2Cl entsprach.

0,1782 g Substanz ergaben:

a) direkt abfiltriertes AgCl 0,0751 g = 0,0565 g Ag und 0,0186 g Cl

b) aus dem Filtrat gefälltes AgCl 0,0792 g = 0,0596 g Ag
gefälltes $BaSO_4$ 0,1300 g = 0,0175 g S.

Für SO_2NClAg_2 ber.	Ag 65,55 %	gef.	Ag 65,17 %
	Cl 10,62 %		Cl 10,44 %
	S 9,71 %		S 9,81 %.

Als einfaches Doppelsalz von Trisulfimidsilber und Chlorsilber $(SO_2N)_3Ag_3 + 3\,AgCl$ kann das Produkt natürlich nicht aufgefasst werden, da das Silber des Trisulfimidsilbers die Reaktionen des Silberions gibt. Ob die beiden Komponenten ein komplexes Salz erzeugt hatten oder ob ein Silbersalz des Amidosulfurylchlorids $SO_2{}^{-Cl}_{-NAg_2}$ vorgelegen war, muss dahingestellt bleiben. Auch wurde dieses Resultat nur einmal gewonnen und könnte deshalb auf einem Zufall beruhen. Jedenfalls ist aber sicher, dass in der Gallerte undissoziierbares Chlor enthalten ist und dass dieses auch noch nach Lösung der Gallerte im undissoziierten Zustande verharrt. Nur durch mehrmonatliche Dialyse war eine vollkommen chlorfreie Lösung zu erhalten, wobei sich aber, wie bereits erwähnt, die Gallerte völlig zersetzt hatte. Diese Verhältnisse erinnern an die Erscheinungen, die von Hantzsch und Desch[1]) bei kolloidalen Lösungen von Ferri- und Aluminiumoxychloriden und von Jordis und Kanter[2]) bei der Dialyse der durch Salzsäure in Freiheit gesetzten Kieselsäure beobachtet wurden; denn auch in solchen Lösungen war durch Dialyse nicht entfernbares und durch Silbernitrat in der Kälte nicht fällbares Chlor enthalten.

Um ein chlorfreies Silbersalz zu erhalten, wurde der Inhalt der Diffusionshülse, also die in Lösung gegangene Gallerte, nachdem kein Chlor mehr in der Kälte nachgewiesen werden konnte, mit einem Überschuss von Silbernitrat kurze Zeit gekocht, wodurch sich alles Chlor als Chlorsilber abspaltete; alsdann wurde schwach mit Salpetersäure angesäuert, wobei nur das Chlorsilber ungelöst blieb, vom Chlorsilber abfiltriert und im Filtrat durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak bis etwas über den neutralen Punkt ein voluminöses (in überschüssigem Ammoniak leicht lösliches) Silbersalz gefällt. Nachdem es durch zweimaliges Eindampfen mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade voll-

---

[1]) Ann. d. Chem. 323 S. 28.

[2]) Zeitschrift für anorg. Chem. 35. S. 16.

ständig zu Silbersulfat oxydiert worden war, wurde das Silber und die gebildete Schwefelsäure in üblicher Weise in einer Portion bestimmt.

Von den sehr zahlreichen Analysen stimmten zwei ziemlich genau auf Disilbersulfamid:

Für $SO_2(NHAg)_2$

Ber. Ag 69,68 %	Gef.	[1]) 68,32 %	[2]) 70,09 %
S 10,32 %		10,13 %	10,48 %.

Eine andere Analyse stimmte fast ebenso gut auf Monosilbersulfamid.

Für $SO_2N_2H_3Ag$

Ber. Ag 53,46 %	Gef. Ag 54,51 %
S 15,84 %	S 14,9 %.

Alle anderen Analysen gaben ferner stets Werte, die zwischen Mono- und Disilbersulfamid lagen. Da ferner alle diese Silberfällungen gleich dem Sulfamidsilber sich in wenig Ammoniak nicht, in überschüssigem Ammoniak leicht lösten und durch Kali kein Silberoxyd abspalteten, ist damit wohl ziemlich sicher die Entstehung von Sulfamid aus dem gelatinösen Reaktionsprodukt nachgewiesen.

Endlich gab das Filtrat von diesen Silbersulfamiden beim Zusatz von Alkali keine Fällung von Silberoxyd, trotzdem ein gewisser Überschuss von Silbernitrat zur Fällung der Silbergallerte angewandt wurde. Statt dessen fiel bei Anwendung von viel Alkali ein anderes, zwar auch gelatinöses, aber gelbes Silbersalz aus. Danach erinnert das Verhalten der Lösung sehr an das der Amidosulfonsäure, da diese nach Divers[1]) die Fällung von Silberoxyd durch Kali verhindert und statt dessen ein gelbes, gelatinöses Silbersalz von der Formel $KO.SO_2.NHAg$ erzeugt.

Somit sind als hydrolytische Spaltstücke des gelatinösen Reaktionsproduktes mit grosser Wahrscheinlichkeit Sulfamid und Amidosulfonsäure nachgewiesen worden, was mit dessen Deutung als polymeres Sulfimid insofern sehr gut übereinstimmt, als aus dem cyamelidähnlichen „Sulfomelid" wohl ebenso wie aus Trisulfimid, durch Hydrolyse zuerst Schwefelsäure und Imidosulfamid und somit durch weitere Spaltung des letzteren Sulfamid und Amidosulfonsäure entstehen wird. Allerdings wurden nie die

[1]) Divers und Haga C. 1897. I. S. 10.

freien Säuren, sondern stets deren Ammonsalze als Spaltstücke beobachtet, woraus zu schliessen wäre, dass die Gallerte nicht das freie Sulfomelid, sondern ein Ammonsalz derselben sei. Zu dieser Annahme führten auch verschiedene Analysen der noch durch erhebliche Mengen von Ammonchlorid verunreinigten Gallerte, die nach Abzug der dem gefundenen Chlor äquivalenten Menge Stickstoff als Ammonchlorid, stets ein Verhältnis von Schwefel zu Stickstoff wie 1 zu 2 ergaben. Hierbei wurde die Gallerte durch kurze Dialyse von der grössten Menge Ammonchlorid befreit und in Lösung gebracht, die Flüssigkeit im Vacuum eingedunstet, der Rückstand auf Ton abgepresst und im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die so erhaltene amorphe Masse wurde in zwei Teile geteilt. In dem einen Teil wurde das Chlor in der üblichen Art bestimmt und aus dem Chlorgehalt der dem Ammonchlorid zukommende Stickstoff berechnet; in dem zweiten Teil wurde durch Einschliessen im zugeschmolzenen Rohre mit konz. Säure auf die bereits mehrfach erwähnte Weise der Schwefel und der Gesamtstickstoffgehalt bestimmt und von letzterem die oben gefundene Menge, als dem der Gallerte beigemengten Ammonchlorid entstammend, in Abzug gebracht; der übrig bleibende Stickstoff, der also der Gallerte zukommt, stand zu dem gefundenen Schwefel im Verhältnis von 2 zu 1.

Gefunden: 1) 0,5145 g $BaSO_4$ und 0,0614 g N,
2) 0,1402 g $BaSO_4$ und 0,0156 g N,

woraus sich ergibt: 1) $S : N = 22 : 43{,}8 = 1 : 2$
2) $S : N = 6 : 11 = 1 : 2$.

Dass, analog der Bildung von Sulfomelid aus Sulfurylchlorid, aus Carbonylchlorid und Ammoniak auch Cyamelid entsteht, bestätigte der folgende Versuch: In eine Ligroinlösung von Carbonylchlorid wurde trockenes Ammoniak unter guter Kühlung mit Eiswasser und fortwährendem Schütteln eingeleitet, wobei die Reaktion schon äusserlich ebenso verlief wie bei Anwendung von Sulfurylchlorid. Nachdem die Lösung mit Ammoniak gesättigt war, wurde Wasser hinzugefügt, wodurch das Cyamelid, ganz ähnlich dem Sulfomelid, gelatinös zurückblieb. Im Filtrat der Gallerte konnte Harnstoff und Cyanursäure nachgewiesen werden. Die Gallerte selbst erwies sich nach dem Auswaschen und nach

mehrfachem Auskochen mit Wasser, bis keine Chlorreaktion mehr nachzuweisen war, als Cyamelid; denn die so gereinigte Masse löste sich nach dem Abpressen auf Ton in konz. Schwefelsäure auf und fiel nach vorsichtigem Zusatz von Wasser wieder aus; beim Erhitzen trat der charakteristische Geruch nach Cyansäure auf und das hierbei entstehende Sublimat gab sich durch alle charakteristische Reaktionen als Cyanursäure zu erkennen.

Lebenslauf.

Ich Bernhard Conrad Stuer, katholischer Konfession, wurde am 31. August 1877 zu Amsterdam geboren als Sohn des Braumeisters Bernhard Stuer und seiner Frau Marie, geb. Hövelhaus. Ich besuchte dort die „Hoogere Burgerschool met 5jarigen Kursus“ und absolvierte im Sommer 1897. Im Herbste desselben Jahres wurde ich als Student der Chemie an der Universität Würzburg immatrikuliert und verblieb dort drei Semester; darauf verbrachte ich je ein Semester in Genf, Leipzig und Kiel und kehrte im Herbst 1900 nach Würzburg zurück, bestand im Dezember den anorganischen und im Juli 1901 den organischen Teil des Verbandsexamens und arbeitete sodann unter der Leitung des Herrn Professors Dr. A. Hantzsch.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen resp. Praktika der Herren Professoren und Dozenten: Dr. Beckenkamp, Dr. des Coudres, Dr. Hantzsch, Dr. Hauptfleisch, Dr. Haussner, Dr. Jolly, Dr. Ley, Dr. Medicus, Dr. Reitzenstein, Dr. Röntgen, Abbé Saulze, Dr. Schneegans, Dr. Seitz, Dr. Tafel, Dr. Wien und Dr. Wislicenus in Würzburg; Dr. Duparc in Genf; Dr. Ostwald, Dr. Rassow und Dr. Siegfried in Leipzig; Dr. Berend, Dr. Biltz, Dr. Claisen, Dr. Emmerling, Dr. Haas in Kiel.

Allen meinen sehr verehrten Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.